

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平10-511721

(43)公表日 平成10年(1998)11月10日

(51)Int.Cl.^{*}
C 0 8 G 59/02
C 0 7 C 41/16
43/215
209/18
211/54

識別記号

F I
C 0 8 G 59/02
C 0 7 C 41/16
43/215
209/18
211/54

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-520508
(86) (22)出願日 平成7年(1995)12月19日
(85)翻訳文提出日 平成9年(1997)6月23日
(88)国際出願番号 PCT/US95/16631
(87)国際公開番号 WO96/20282
(87)国際公開日 平成8年(1996)7月4日
(31)優先権主要国番号 08/368, 129
(32)優先日 1994年12月23日
(33)優先権主要国 米国(US)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), BR, CN, CZ, JP, KR, RU

(71)出願人 ザ ダウ ケミカル カンパニー
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
ドランド, アボット ロード, ダウ セン
ター 2030
(72)発明者 オー, アンドリュー, ティー,
アメリカ合衆国, テキサス 77479, シュ
ガーランド, グリーンズウオード 69
(72)発明者 ナフシガー, ジェイ., ロウェル
アメリカ合衆国, テキサス 77566, レイ
ク ジャクソン, サザン オークス ドラ
イブ 458
(74)代理人 弁理士 石田 敏 (外3名)

(54)【明細の名称】 アリルエーテル、チオエーテル及びアミン化合物の製造方法

(57)【要約】

遷移金属触媒、錯化剤及び塩基の存在下で少なくとも1
回のヒドロキシリ、チオール、エステル又はアミン基を
含有する活性水素含有化合物をカルボン酸アリル基を含
有する化合物と反応させる工程を含むアリルエーテル、
アリルチオエーテル又はアリルアミンの製造方法であ
って、塩基の量が活性水素含有化合物1当量当たり少なく
とも0.8当量であることを特徴とする方法。

【特許請求の範囲】

1. 還移金属触媒、錯化剤及び塩基の存在下で少なくとも1個のヒドロキシル、チオール又はアミン基を含有する活性水素含有化合物をカルボン酸アリル基を含有する化合物と反応させる工程を含むアリルエーテル、アリルチオエーテル又はアリルアミンの製造方法であって、塩基の量が活性水素含有化合物1当量当たり少なくとも0.8当量であることを特徴とする方法。
2. 塩基の濃度が活性水素含有化合物1当量当たり少なくとも1当量である請求項1記載の方法。
3. 塩基がアルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムの重炭酸塩、炭酸塩、水素化物、水酸化物、アルコキシド又はフェノキシドのうちのいずれか1種又はそれ以上を含有する、請求項1または2記載の方法。
4. 塩基が連続的に又は多段階で添加される、請求項1～3のいずれかに記載の方法。
5. 活性水素含有化合物が別々にヒドロキシル、チオール又はアミン基のいずれかである活性水素含有基を1分子当たり平均1個以上含有する、請求項1～4のいずれかに記載の方法。
6. 反応が60°Cを越える温度で実行される、請求項1～5のいずれかに記載の方法。
7. 反応が有機相及び水性相を含有する混合物中で実行される、請求項1～6のいずれかに記載の方法。
8. カルボン酸アリル化合物対活性水素含有化合物の当量比が少なくとも1:1である、請求項1～7のいずれかに記載の方法。
9. 触媒が活性水素含有化合物1当量当たり0.005～200mmolのパラジウムを含有し、錯化剤が有機モノー又はジホスフィン、有機アリル化合物のいずれか1種又はそれ以上である、請求項1～8のいずれかに記載の方法。
10. 活性水素含有化合物がビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェ

ノールK、フェノールーノボラック、クレゾールーノボラック、炭化水素ーノボラック又はトリスフェノールのいずれか1種又はそれ以上を含有し、カルボン酸アリル化合物が酢酸アリルである、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

11. 水性相及び有機相の存在下で、パラジウム及びホスフィン錯化剤を含有する触媒の存在下で、アルカリ又はアルカリ土類金属の重炭酸塩、炭酸塩、水酸化物又はアルコキシドの存在下で、60℃を超える温度で、ビスフェノールを酢酸アリルと反応させる、請求項1～10のいずれかに記載の方法。

12. (1) アリルエーテル、アリルチオエーテル又はアリルアミン化合物を生成し；そして

(2) アリルエーテル、アリルチオエーテル又はアリルアミン化合物中の二重結合の少なくとも一部をエポキシ化する

工程を含むエポキシド化合物の製造方法であって、工程(1)が請求項1～11のいずれかに記載の方法であることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

アリルエーテル、チオエーテル及びアミン化合物の製造方法

本発明は、アリルエーテル、チオエーテル又はアミン化合物の製造方法に関する。

アリルエーテル、チオエーテル及びアミン化合物は、反応性希釈剤として、不飽和モノマー又は樹脂として、並びにエポキシ樹脂及びその他の下流生成物を製造するための中間体として有用であることが公知である。例えば、欧州特許庁公開0368421A2（1990年5月16日）は、以下：

- (1) アリルハロゲン化物を多価フェノールと反応させて多価フェノールのポリ（アリルエーテル）を生成し；そして
- (2) ポリ（アリルエーテル）中のアリル基を酸化して多価フェノールのポリ（グリシジル）エーテルを生成する

ことによるエポキシ樹脂の製造を提案した。

一般に公知のアリルエーテル製造方法は、それらの低収量のために、又はそれらがハロゲン化廃棄物を生じるために、又はそれらが容易に手に入らない試薬を必要とするために、望ましくない。その例を以下に示す：

(1) 特開平5-306246号公報（1993年11月19日公開）は、パラジウム又はプラチナ触媒及び有機リン化合物の存在下でアリルアルコールと多価フェノールとを反応させることを教示する。この工程はハロゲン化物質を使用しないが、しかし収量が非常に低く、且つ触媒効率が不十分となる。

(2) 英国特許明細書第1,200,730号（1970年7月29日公開）は、VII族金属触媒の存在下での求核性試薬とビニル-

又はアリカルボキシレートとの反応を教示する。この文献は、フェノール、チオフェノール及びポリアミンが求核性試薬であることができることを示唆するが、しかし実際の例は無機及び有機酸を使用するのみである。

(3) Woo（米国特許第4,507,492号（1985年3月26日））は、モリブデン、タンゲステン又はVII族金属及びトリフェニルホスフィンの存在下でフェノール、チオフェノール及びアリールアミンを炭酸アリルと反応させてアリルエー

テルを生成することを教示する。この方法は、容易に入手できない炭酸アリルを使用する。

(4) Takahashi 等 (Palladium-Catalyzed Exchange of Allylic Groups of Ethers and Esters With Active Hydrogen Compounds II, Vol. 45 J. Chem. Soc.-Japan 230, 234(1972)) (表5) は、二塩化パラジウム、トリフェニルホスフィン及び触媒量のナトリウムフェナートの存在下で85°Cで24時間、酢酸アリルをフェノールと反応させてフェニルアリルエーテル (收率14%) を得たと報告する。

(5) J. Muzart 等 (Palladium Complexes-KF/Alumina Catalyzed Exchange of Allylic Groups of Esters With Phenol, Vol. 326 J. Organometallic Chem. C23, C24 (表1) (1987)) は、酢酸アリルは、室温で24時間に亘ってパラジウム複合体及びアルミナ／KF支持体の存在下でフェノールと反応してフェニルアリルエーテル (收率84%) を生成する、と報告する。反応の触媒ターンオーバー速度は1 であった。

これらの反応で、エポキシ樹脂又はその他の下流中間体を商業的に製造するための望ましい工程を形成するに非常に十分な收率又は触媒効率でポリ (アリルエーテル) を生成したものはなかった。

必要なのは、ハロゲン化中間体を使用せずにポリ (アリルエーテル) 化合物を製造する実用的な高收率の方法である。

本発明は、遷移金属触媒、錯化剤及び塩基の存在下で、少なくとも1つのヒドロキシル、チオールあるいは第一又は第二アミン基を含有する活性水素含有化合物をアリカルボキシレート基を含有する化合物と反応させる工程を含むアリルエーテル、アリルチオエーテル又はアリルアミンの製造方法であって、塩基の量が活性水素含有化合物1当量当たり少なくとも0.8 当量であることを特徴とする方法である。

本発明を用いて、基本的原料であるプロピレンから出発して3工程で、エポキシ含有化合物の生成を高收率で達成し得るが、一方従来技術の方法は、基本的原料であるプロピレンから出発して4又は5工程を必要とする。3工程法を以下に

要約する：

- 1) プロピレン+酸素+酢酸+触媒 → 酢酸アリル；
- 2) 酢酸アリル+活性水素含有化合物、例えばビスフェノール
→ 活性水素含有化合物のジアリル誘導体；そして
- 3) 活性水素含有化合物のジアリル誘導体+ペルオキシ酸化体
→ 活性水素含有化合物のジグリシジル誘導体。

アリル化剤として用いられる酢酸アリルを調製するために酢酸を例示するが、しかし本明細書の別の箇所で列挙するような他の酸及びアリル化剤も本発明の方法に用い得ると理解される。

「ヒドロカルビル」という用語は、本明細書中で用いる場合、あらゆる脂肪族、脂環式、芳香族、アリール置換脂肪族又は脂環式、あるいは脂肪族又は脂環式置換芳香族基を意味する。同様に、「ヒドロカルビルオキシ」とは、それとそれが結合される炭素原子との間に酸素結合を有するヒドロカルビル基を意味する。「二価ヒドロカルビル基」とは、前記のヒドロカルビル基から付加水素原子を取ったものを示す。

「触媒効率」又は「ターンオーバー速度」は、以下の等式により定義される：
触媒効率又はターンオーバー速度 =

$$\frac{\text{(生成された転化活性水素当量)}}{\text{(触媒のモル数) / 時間}}$$

アリル試薬

アリル試薬はアリルカルボキシレートであって、最も好ましいのは酢酸アリルである。

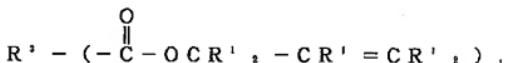
アリル試薬は好ましくは、アリル試薬対活性水素含有化合物中に含まれる活性水素原子の当量比が0.1 : 1 ~ 500 : 1、好ましくは0.5 : 1 ~ 50 : 1、さらに好ましくは1 : 1 ~ 5 : 1の量で用いられる。1:1より有意に大きい比率では、アリル試薬は溶媒として及び反応体として働く。

比率が0.1 : 1以下であると、所望の生成物への転化率は非常に低く、余分の

活性水素含有反応体を回収して工程に再循環させねばならない。

活性水素含有化合物のアリル誘導体を調製し得るアリルカルボキシレートとしては、次式 I で表されるもの、あるいは 2 又はそれ以上のこののようなアリルカルボキシレートの任意の組合せが挙げられるが、これらに限定されない：

式 I



(式中、各 R^1 は好ましくは水素、又は任意に別の R^1 基と結合して環構造を形成し得る 1~12 個の炭素原子を有するアルキル基であり； R^3 は水素、あるいは 1~10 個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル又はアリール基であり；「i」は平均 1~3 で

ある）。好ましくはアリルカルボキシレートはギ酸アリル、酢酸アリルプロピオン酸アリル、安息香酸アリル、並びにジアリルカルボキシレートオ、例えばオキサレート、グルタレート、スクシネート又はその任意の組合せである。アリルカルボキシレートとして最も好ましいのは酢酸アリルである。

アリルカルボキシレートの調製

ある種の有用なアリルカルボキシレート、例えば酢酸アリルは市販されている。アリルカルボキシレートは、米国特許第3,970,713 号（この記載内容は、参照により本明細書中に含まれる）に記載されているように、酸素、カルボン酸（例えばギ酸、酢酸又はプロピオン酸）、及びパラジウム触媒の存在下で、プロピレンの酸化により調製し得る。反応は、好ましくは 50°C~250 °C の温度で実行する。反応には、好ましくは水 5~20 モル/酸 1 モル、酸素 1~5 モル/酸 1 モル、プロピレン 4~40 モル/酸素 1 モルを用いる。この反応は、ハロゲン化物質を使用せずに又は生成せずに、プロピレンからアリルカルボキシレートに 1 工程で容易に進行する。

活性水素含有化合物のアリル誘導体の調製

アリルエーテル、チオエーテル又はアミンは、触媒、触媒のための少なくとも

1種の錯化剤、及び少なくとも1種の塩基化合物の存在下で、任意ではあるが、好ましくは、1種又はそれ以上の適切な溶媒の存在下で、アリルカルボキシレート化合物を活性水素含有化合物と反応させることにより調製する。

反応は、好ましくは0℃～200℃、さらに好ましくは25℃～150℃の温度で、それより好ましくは50℃～110℃、最も好ましくは60℃以上の温度で、液体形態に反応混合物を保持し得るに十分な圧力で、実行する。完了までの反応時間は、好ましくは0.1～72時間、さらに好ましくは0.1～48時間、最も好ましくは0.1～24時間である。

る。特定の反応体のための最適温度及び時間は、使用する特定の反応体の反応性、溶媒及び触媒によって変わるが、しかしこのような最適温度及び時間は、造作無く実験室で容易に確定し得る。

0℃未満の温度では、反応は低速で進行し、冷却に経費が掛かる。

200℃を越える温度では、高温にするための経費がかかる。

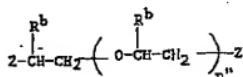
特定の圧力は、プロセスに及ぼす評価できる効果を決定するものと認められない。しかし、好ましくは反応物を液相に保持する圧力を用いるべきである。

本発明の方法で調製し得る適切なアリルエーテル、チオエーテル又はアミンとしては、以下のI I～IX式のいずれかで表されるものが挙げられるが、これらに限定されない：

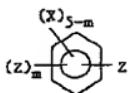
式 II



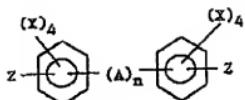
式 III



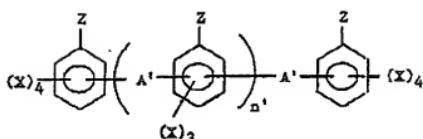
式 IV



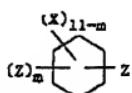
式 V



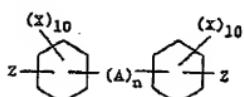
式 VI



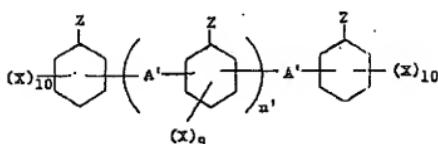
式 VII



式 VIII

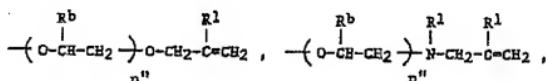
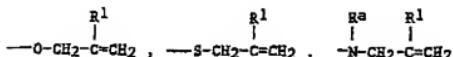


式 IX



(式中、各Aは好ましくは別々に1~20個、好ましくは1~10個、さらに好ましくは1~3個の炭素原子、-O-、-S-、-S-S-、-SO-又は-SO₂、-CO-、-COO-、-C=CR-、-C-O-C-、CHX¹ (X¹はハロゲン又はシアノ化物又は同様の不活性基である)を有する二価ヒドロカル

ビル基であり；A'は1～12個、好ましくは1～4個、さらに好ましくは1～2個の炭素原子を有する二価ヒドロカルビル基であり；各Xは別々に水素、1～20個、好ましくは1～10個、さらに好ましくは1～4個の炭素原子を有する一価のヒドロカルビル基又はヒドロカルビルオキシ基、ハロゲン原子（好ましくは塩素又は臭素）、あるいは-NO₂基であり；各Zは好ましくは別々に、



基であり；R'は水素、1～4個の炭素原子を有するアルキル基、又は- $\text{C}(\text{R}')$ ； $-\text{C}(\text{R}')=\text{CR}'$ 基であり；R''は水素、1～6個の炭素原子を有するアルキル基又はヒドロカルビルオキシ基であり；R'''は好ましくは水素又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり；R¹は2～20個、好ましくは3～10個、さらに好ましくは4～8個の炭素原子を有する一価又は多価脂肪族、脂環式又は芳香族炭化水素基であり；「m」は0～3の値であり；「n」は0又は1の値であり；「n''」は好ましくは0.01～1.0、さらに好ましくは0.5～6、最も好ましくは1～4の値であり；「n'''」は好ましくは0～5.0、さらに好ましくは0～2.0、最も好ましくは0～1.0

しくは0～6の値であり；aは好ましくは1～10、さらに好ましくは2～6、最も好ましくは2～4の値である。

活性水素含有化合物

本発明に用いられる活性水素含有化合物は、1分子当たり少なくとも1個のヒドロキシル基、チオール基、あるいは第一又は第二アミン基を含有する。より好ましくは、それは1分子当たり平均1個より多くのこのような基を含有し、最も好ましくは1分子当たり平均で少なくとも1.8個こののような基を含有する。それは好ましくは1分子当たりに10個以下でこのような基を含む。最も好ましくは、それはヒドロキシル基を含有する。適切な活性水素含有化合物の例としては、モ

ノー、ジー又は多官能脂肪族、脂環式又は芳香族ヒドロキシル含有化合物；チオール含有化合物；又は第一及び第二アミン含有化合物；又はこのような化合物のあらゆる組合せが挙げられる。活性水素含有化合物の特に適切な例としては、式 I I 、 I I I 、 I V 、 V 、 V I 、 V I I 、 V I I I 又は I X のいずれかで表されるもの、あるいは 2 又はそれ以上のこのような活性水素含有化合物のあらゆる組合せ（式中、 A 、 A' 、 R 、 R' 、 R'' 、 R''' 、 X 、 m 、 n 、 n' 及び n'' 是上記と同様であり、 Z 是 -OH 、 -SH 、 -NH₂ 又は -NH (R') である（ここで R' 是水素、あるいは 1 ~ 20 個、好ましくは 1 ~ 10 個、さらに好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子を有する飽和又は不飽和脂肪族基である））が挙げられる。

活性水素含有化合物として有用なヒドロキシル含有化合物

ヒドロキシル含有化合物は、好ましくは脂肪族、脂環式又は芳香族化合物である。

特に適切な芳香族ヒドロキシル含有化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、カテコール、レゾルシノール、ビスフェノール

ル A (p, p' - イソプロピリデンジフェノール) 、ビスフェノール F (p, p' - メチレンジフェノール) 、ビスフェノール K (p, p' - ジフェノールカルボニル) 、ジヒドロキシメチルスチルベン、ジヒドロキシビフェニル、ジヒドロキシナフタレン、ビス (ヒドロキシフェニル) フルオレン、フェノール - アルデヒドノボラック樹脂、アルキル置換フェノール - アルデヒドノボラック樹脂、又はそのあらゆる組合せが挙げられる。好ましい芳香族ヒドロキシル含有化合物としては、例えばビスフェノール A 、ビスフェノール F 、ジヒドロキシメチルスチルベン、フェノール - ホルムアルデヒドノボラック樹脂、クレゾール - ホルムアルデヒドノボラック樹脂、又は 2 つ又はそれ以上のこのような化合物のそのあらゆる組合せが挙げられる。

活性水素含有化合物は好ましくはビスフェノールであり、最も好ましくはビスフェノール A である。

適切な脂肪族ヒドロキシル含有化合物の例としては、例えばプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、

オクタンジオール、平均分子量が106～50,000、好ましくは106～5,000、さらに好ましくは106～2500のポリオキシアルキレングリコール、あるいはそのあらゆる組合せが挙げられる。

特に適切な脂環式ヒドロキシル含有化合物の例としては、例えばシクロペンタノール、シクロヘキサンオール、メチルシクロヘキサンオール、ジヒドロキシシクロヘキサン、ノルボルナンジオール、シクロヘキサンジメチロール、ジシクロペンタジエンジオール、ビニルシクロヘキセン誘導ジオール、又はそのあらゆる組合せが挙げられる。

活性水素含有化合物として有用なチオール化合物

特に適切なチオール化合物の例としては、例えばチオフェノール、ビスチオフェノール、チオビスフェノールA、チオフェノール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂、チオクレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂、チオナフトール、あるいは2又はそれ以上の化合物のそのあらゆる組合せが挙げられる。

活性水素含有化合物として有用な第一及び／又は第二アミン含有化合物

特に適切な第一又は第二アミン含有化合物の例としては、アリールアミン、例えばジアミノベンゼン、アニリン、N-メチルアニリン、メチレンジアニリン、ヒドロキシアニリン、ビスーアニリン、ジアミノトルエン、アミノ-ナフチレン又はそのあらゆる組合せが挙げられる。

塩基化合物

本発明は、活性水素含有化合物について、少なくともほぼ理論量の塩基を用いる。適切な塩基化合物としては、例えばアルカリ及びアルカリ土類金属の重炭酸塩、炭酸塩、磷酸塩、クエン酸塩、酢酸塩、フェノキシド、水酸化物、水素化物又はアルコキシド、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、重炭酸リチウム、重炭酸カルシウム、又は2つ又はそれ以上のこのような塩基化合物のあらゆる組合せが挙げられる。好ましい塩基化合物としては、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム及び水酸化ナトリウムが挙げられる。

適切な樹脂質塩基としては、例えば水酸化物又は炭酸塩第四アソニウム又はアミノ形態のイオン交換樹脂、特にスチレン／ジビニルベンゼンベースのイオン交換樹脂が挙げられる。

塩基化合物は、アリル化される物質の活性水素当たり0.8～10当量、好ましくは1～2.0当量、さらに好ましくは1～1.2当量で用いられる。

緩衝剤

強塩基化合物、例えば水酸化物又はアルカリシドは、好ましくは緩衝剤、例えばアルカリ又はアルカリ土類金属の重炭酸塩、アルカリ又はアルカリ土類金属炭酸塩、二酸化炭素、アルカリ又はアルカリ土類金属リン酸水素塩、あるいはアルカリ又はアルカリ土類金属ホウ酸塩で修飾される。例えば炭酸ナトリウムは、水酸化ナトリウム及び二酸化炭素を用いてin situで生成し得る。緩衝剤は、好ましくは反応混合物中の、もしあれば水性部分のpHが7～13、好ましくは8～12、さらに好ましくは9～11となるような量で用いる。pHを制御する別の方法として、非緩衝化塩基を連続的に又は段階的に一定期間中添加する。

触媒

反応は、遷移金属触媒の存在下で実行する。適切な触媒は、好ましくは例えればロジウム、ルテニウム、レニウム、パラジウム、イリジウム、タンクスチタン、モリブデン、クロム、コバルト、白金、ニッケル、銅、オスミウム、鉄を、遊離金属又は錯体として非酸化状態で、あるいはそれらの塩、例えばカルボン酸塩、ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩又は硫酸塩として酸化状態で含有する。好ましい触媒は、パラジウム、白金、モリブデン又はニッケルを含有する。最も好ましい触媒は、パラジウムを含有する。塩は、好ましくは酢酸塩、塩化物、硝酸塩又は硫酸塩である。

触媒をその遊離金属状態で用いる場合、それは、好ましくは担持材料、例えば炭素、木炭、活性炭、シリカ、アルミナ、オルガノゾルゲル、ゼオライト、クレー又は2つ又はそれ以上のこのような担

持材料のあらゆる組合せ上に担持される。

触媒が塩の形態である場合には、担持されないのが好ましい。

均一触媒は、活性水素含有化合物中に含まれる活性水素原子 1当量当たり、好ましくは 0.005~200、非常に好ましくは 0.01~50、さらに非常に好ましくは 0.05~10、最も好ましくは 0.1~2 mmol の量で用いる。

担持触媒は、好ましくは 0.1~80、さらに好ましくは 0.5~50、最も好ましくは 0.5~10 重量% の触媒を含有し、99.9~20、好ましくは 99.5~50、さらに好ましくは 99.5~90 重量% の担持材料を含有する。担持触媒は、活性水素 1 当量当たり、好ましくは少なくとも 0.005 mmol、さらに好ましくは少なくとも 0.01 mmol、さらに非常に好ましくは少なくとも 0.05 mmol、最も好ましくは少なくとも 0.1 mmol の遷移金属を含有する。最大濃度は重要ではない。

触媒を担持不均一触媒として用いる場合、反応は、必要に応じて、固定床で又は液体反応混合物中に懸濁されて、実行し得る。

錯化剤

錯化剤は、好ましくは金属触媒の活性を安定化し、且つ増強するための配位子として作用させるために用いる。反応混合物に添加する前に錯化剤で触媒を錯化するか、あるいは触媒及び錯化剤を別々に反応混合物に添加することにより触媒錯体をその場 (in situ) で生成し得る。

適切な錯化剤としては、例えば有機モノー又はジホスフィン、有機亜リン酸塩、有機スチビン、オキシム、有機アルシン、ジアミン及びジカルボニル化合物が挙げられる。特に適切な錯化剤としては、例えばトリフェニルホスフィン、トリスーストリルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン又はジフェニルホスフィノエタンが挙げられる。好ましい錯化剤としては、トリスーストリルホスフィン、ト

リフェニルホスフィン及びジフェニルホスフィノエタンが挙げられる。トリフェニルホスフィンが最も好ましい。錯化配位子は樹脂質主鎖上にも担持されうる。

水性可溶性錯化剤、例えばスルホン化トリフェニルホスフィンも用い得る。この種の配位子は水溶性で有機生成物層から容易に洗出／分離されるという利点を有する。

錯化剤は、好ましくは担持物質を除外した触媒 100 mol 当たり 10~1000 mol、

さらに好ましくは50～500 mol、最も好ましくは200～400 molの量で用いる。

溶媒

本発明の方法において任意に、しかし好ましくは用い得る適切な溶媒としては、例えば水、余分量のカルボン酸アリル、酸素化炭化水素（例えばアルコール、エーテル、グリコール、グリコールエーテル、エステル及びケトン）が挙げられる。その他の溶媒としては、ニトロアルカン、シアノアルカン、アルキルスルホキシド、アミド、芳香族及び脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素が挙げられるし、あるいは2種又はそれ以上のこのような溶媒のあらゆる組合せも用い得る。特に適切な溶媒としては、例えば水、酢酸アリル、トルエン、キシレン、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、アセトニトリル、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ニトロメタン、テトラヒドロフラン、エタノール、イソプロパノール、t-ブタノール、t-アミルアルコール、グラ��ム、あるいはそのあらゆる組合せが挙げられる。好ましい溶媒は、水、酢酸アリル、イソプロパノール、t-ブタノール、t-アミルアルコール、アセトン、アセトニトリル、トルエン、1, 2-ジクロロエタン、グリコール及びグリコールエーテル、あるいは2種又はそれ以上のこのような溶媒のあらゆ

る組合せである。さらに非常に好ましい系は、水性相及び有機相を含有する二相溶媒系である。有機相は、好ましくは余分量のカルボン酸アリル化合物を溶媒として用いる。好ましくは、混合物を激しく攪拌して二相を互いに密接に接触させる。水性相対有機相の重量比は、好ましくは9:1～1:9である。

溶媒は、活性水素含有成分の重量を基礎にして好ましくは0～100重量部、さらに好ましくは0～20重量部、最も好ましくは0～10重量部の量で用いる。

アリルエーテル、アリルチオエーテル又はアリルアミン化合物に関する一つの好ましい使用は、エチレン又はオレフィン二重結合を過酸素化合物でエポキシ化するために当業界で公知の方法によりそれをエポキシ化合物に転化することである。適切な方法としては、Epoxy Resins Chemistry and Technology, 2nd Ed., 1988, Clayton A. May, Marcel Dekker, Inc., Chapter 2, part III, pp. 15-46

; Buchler et al., 米国特許第4,973,718号(1990年11月27日) ; Schmidt et al., 米国特許第4,845,252号(1989年7月4日) ; 及びKim, 米国特許第4,418,203号(1993年11月29日)に開示されているものが挙げられる。

例えば、エポキシ化は、触媒、例えばNa₂WO₄ / H₃PO₄ / 第四アンモニウム塩、例えば硝酸トリオクチルメチルアンモニウムの存在下で、アリルエーテルを過酸素化合物、例えば過酢酸又は過酸化水素と反応させることにより実行し得る。

過酸化水素エポキシ化は、0℃～100℃の温度で、好ましくは20℃～60℃、さらに好ましくは35℃～50℃で実行する。

過酢酸エポキシ化は、20℃～200℃の温度で、好ましくは40℃～100℃、さらに好ましくは40℃～80℃で実行する。

プロピレンからエポキシ樹脂までの全3段階法の非常に好ましい

要約を以下に示す：

- 1) プロピレン + 酸素 + 酢酸 + 触媒 → 酢酸アリル；
- 2) 酢酸アリル + 活性水素含有化合物、例えばビスフェノールA
→ 活性水素含有化合物のジアリル誘導体；及び
- 3) 活性水素含有化合物のジアリル誘導体 + ペルオキシ酸化体 →
活性水素含有化合物のジグリシジル誘導体。

以下の実施例で本発明をさらに説明するが、本発明はいかなる点でもこれらに限定されないと解釈すべきである。特記しないかぎり、部及びパーセンテージはすべて、重量で示す。

以下の実施例では、総ハロゲン化物の量は、標本を苛性ソーダ(NaOH)で消化し、硝酸銀で滴定して確定する。

以下の実施例では、エポキシド当量(EEW)は酸を用いた滴定により確定する。

実施例 1

A. 不均一パラジウム触媒を用いたビスフェノールA及び酢酸アリルからのビスフェノールAジアリルエーテルの調製

窒素雰囲気中でイソプロパノール 30 ml中のビスフェノールA 11.4 g (0.05 mol) 、木炭で担持された5 %パラジウム 0.1 g (0.0469 mmol) 、トリフェニルホスフィン 0.1 g (0.38 mmol) 及び炭酸カリウム14.5 g (0.105 mol) の混合物に酢酸アリル11.0 g (1.1 当量) を添加し、混合物を85°Cで攪拌した。4時間後、薄層クロマトグラフィー及び高速液体クロマトグラフィーはともに、反応が実際に完了したこと、及び1つの生成物ピークを示した。触媒ターンオーバー速度を算出した結果、その値は活性水素 533当量/触媒 1 mol/時間であった。

上記で調製した混合物に、水 30 ml及び酢酸エチル100 mlを添加

した。混合物を十分に振盪した。混合物を濾過し、有機層を分離して、乾燥し、2 mmHgで50°Cで真空濃縮して、無色油15.3 g (ビスフェノールAを基礎にして収率 99.4 %) を得た。赤外線 (IR; OH吸収は認められず) 及び核磁気共鳴 (NMR; 適量の対応するアリル陽子の出現) スペクトルはともに、ビスフェノールAジアリルエーテルの所望の生成物と一致し、ビスフェノールA及び塩化アリルから得られたビスフェノールAのジアリルエーテルの公知の標本と同一であった。

B. ビスフェノールAジアリルエーテルのエポキシ化

トルエン 30 mlに溶解したビスフェノールAのジアリルエーテル 12.5 g (40.6 mmol) 及び硝酸トリオクチルメチルアンモニウム 3.2 g (7.6 mmol) の溶液に、水 32 mlに溶解したタングステン酸ナトリウム 2.6 g (8.8 mmol) 、リン酸 1.6 g (16.3 mmol) 及び30%過酸化水素16 g (約0.15 mol) の水性溶液を添加した。 (最終pH 2.05) 混合物を40°Cで攪拌し、高速液体クロマトグラフィーを用いて反応の進行をモニタリングした。4日後、アリルエーテルがすべて消失し、新規の生成物ピークの形成が観察された時に、反応を停止した。水性層を分離し、トルエンの20ml部分で2回抽出した。有機反応混合物を抽出物と併合し、水の30ml部分で2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥した後、真空濃縮して、褐色油 17.0 gを生じた。

この粗製褐色油をヘキサン中の20%アセトン中に詰め込んだシリカゲル250gの

カラムに通した。このカラムをヘキサン中の20~50% アセトンの勾配で溶離して、淡黄色油 9.5 gを得た。スペクトルデータ (IR及びNMR; NMR: オレフィン陽子の非存在及びエポキシド陽子の出現) は所望の生成物 (ビスフェノールAのジグリシジルエーテル) と一致した。さらに、薄層クロマトグラフィー及び

高速液体クロマトグラフィーはとともに、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルの公知の標本と同一反応時間を示した。分析は、得られた生成物が26 ppmの総塩化物を含有し、エポキシ当量が182 であった。

実施例 2

均一パラジウム触媒を用いたビスフェノールA及び酢酸アリルからのビスフェノールAジアリルエーテルの調製

窒素雰囲気中でガラス製そらせ板を装備したガラス反応器に、水300 mlに溶解した水酸化ナトリウム 35.0 g (0.875 mol) の溶液を添加した。次に、pHが10.5になるまでドライアイス 40 g を徐々に添加した。次いで、ビスフェノールA 45.6 g (0.2 mol) を添加した。20分間攪拌後、混合物を85°Cに加熱し、酢酸アリル80.0 g (0.8 mol) 、酢酸パラジウム 0.028 g (0.125 mmol) 及びトリフェニルホスフィン 0.162 g (0.617 mmol) を添加した。15分間急速に (約600 rpm) 攪拌後、反応は>99%完了し、高速液体クロマトグラフィーは1つの生成物ピークをきれいに示した。攪拌を停止し、有機層を分離して、真空濃縮し、所望の生成物 58.61 gを得た。収率は95.2%であった。触媒ターンオーバー速度は12,800/時間と算出された。

600 rpm の代わりに60 rpmの攪拌速度を用いて上記の実施例を反復した場合、転化は15分後には14.4%に過ぎなかった。

実施例 3

A. アリルフェノール系ノボラックの調製

イソプロパノール 25 ml中のクレゾールノボラック (平均分子量= 310、ヒドロキシ当量 = 124、平均官能価 = 2.5) 6.2g (20 mmol) 、炭酸カリウム 8.0 g (57.9 mmol) 、木炭上の5%パラジウム 50 mg (0.024 mmol) 及びトリフェニルホスフィン 20 mg (0.08

mmol) の混合物に、酢酸アリル 6.0 g (60 mmol) を徐々に添加した。その結果生じた混合物を85°Cで8時間攪拌後、高速液体クロマトグラフィーは反応が完了したことを見た。水 (30 ml) 及びトルエン (30 ml) を混合物に添加した。抽出後、トルエン層を分離し、水性層をさらに30 ml のトルエンで再び抽出した。分離後、トルエン抽出物を併合し、硫酸マグネシウム上で乾燥して、真空濃縮し、粘性淡黄色油を得た (7.8 g, 収率95%)。この物質のスペクトルデータは、所望のアリル化生成物と一致した。NMRスペクトルはビニル性H及びアリル性水素の存在を示したが、一方IRスペクトルはOH吸収の非存在を示した。

B. アリルフェノールノボラックのエポキシ化

水 28 mlに溶解したタンクステン酸ナトリウム二水和物 2.65 g (8 mmol)、リン酸 1.6 g (16 mmol) 及び70%過酸化水素 8.0 g (0.165 mol) を含有する水性溶液 (混合物 pH = 2.05) を、上記Aで調製したアリル化クレゾールノボラック 12.6 g (0.1 当量) 及び硝酸トリオクチルメチルアンモニウム 1.6 g (4.5 mmol) を含有するトルエン溶液 24ml に添加した。混合物を45°Cで28時間攪拌し、ほとんどすべての出発物質が消失した時に停止した。混合物を冷却し、有機層を分離して、水 50 mlで3回洗浄した。次にそれを硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過して、真空濃縮し、粘性琥珀色液体 13.6 g を得た。

粗製生成物から硝酸アンモニウムを除去するために、その物質を攪拌しながら暖め直してメタノール 5 ml で抽出し、室温に冷却して、抽出メタノールをデカントした。この工程を4回繰り返した。次に、生成物を回転蒸発器 (<100 °C / 2 mmHg) で濃縮し、所望のクレゾールエポキシノボラック (分析: 総有機C 1 = 1 ppm, %エポキシド = 19.12 % (E EW=224.9)) 9.1 g を得た。

実施例4

ベンジルアルコールのアリル化

水 15 ml中のベンジルアルコール (10.8 g, 0.1 mol) 、酢酸アリル (10.5 g, 0.105 mol) 及び炭酸カリウム (15 g, 0.109 mol) の混合物を窒素中で15分間攪拌した。次に酢酸パラジウム 10 mg (0.045 mmol) 及びトリフェニルホスフ

イン 30 mg (0.115 mmol) を添加し、混合物を85°Cで攪拌した。48時間後、反応は65%完了し、反応速度は全くおそくなつた。冷却後、抽出のために水 50 ml 及びトルエン50 ml を添加した。有機抽出物を分離し、水 30 ml で2回洗浄して、硫酸マグネシウム上で乾燥し、真空濃縮して、14.2 gを得た。この淡褐色液を蒸留し、71°C~74°C/13mmHgで収集して、無色液体 (NMR 及び I R スペクトルは所望のベンジルアリルエーテルと一致した) 8.5 g を得た。

B. ベンジルアリルエーテルのエポキシ化

水 18 ml に溶解したタングステン酸ナトリウム二水和物 1.32 g (0.004 mol) 、リン酸 1.0 g (0.012 mol) 及び30%過酸化水素12.5 g (0.11 mol) を含有する水性溶液 (混合物 pH = 1.98) を、ベンジルアリルエーテル 8.5 g (0.57 4 mol) 及び硝酸トリオクチルメチルアンモニウム1.0 g (0.0023 mol) を含有するトルエン溶液 24ml に添加した。混合物を45°Cで36時間攪拌し、ほとんどすべての出発物質が消失した時に停止した。混合物を冷却し、有機層を分離して、水 50 ml で3回洗浄した。次にそれを硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過して、真空濃縮し、粘性琥珀色液体 12.2 gを得た。

粗製生成物から硝酸アンモニウムを除去するために、その物質をヘキサン中の10%アセトン中に詰め込んだシリカゲル 200 g 上でクロマトグラフィー処理した。10~20%アセトン/ヘキサンの勾配で

このカラムを溶離して、総有機塩化物 199 ppm 及び EEW 164 を有すると分析された物質を得た。

実施例 5

A. アニリンのアリル化

イソプロパノール 25 ml 中のアニリン (2.4 g, 25 mmol) 、炭酸カリウム (8.0 g, 60 mmol) 、酢酸アリル 6.0 g (60 mmol) 、木炭上のパラジウム 50 mg (0.011 mmol) 及びトリフェニルホスフィン 20 mg (0.08 mmol) の混合物を22時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーが出発物質の非存在及び反応が完了したことを示す新規のピークの出現を示した時に、抽出のために水 (20 ml) 及び酢酸エチル (40 ml) を添加した。抽出物を乾燥し、真空濃縮して、琥珀色油 3.5

g (収率78.7%)を得た。この油のNMRスペクトルはジアリルアニリンの構造と一致した。

実施例6～11 一 フェノールのアリル化

フェノール及び酢酸アリルのいくつかの異なる混合物を、ガス入口、還流冷却器及び温度コントローラーを備えた温度計を装備した三つ首丸底フラスコ中の不活性大気中で一緒に反応させた。反応器内容物を赤外線ランプを用いて約85°Cに加熱し、磁気攪拌器を用いて攪拌した。試薬、反応時間及び生成混合物中のアリルフェニルエーテル対フェノール比を表Iに示す。分析値は、ガスクロマトグラフィーを用いて得た。

表 I

実施例	溶媒/皿	塩基	塩基のモル数	6		7		8		9		10		11		A*	
				IPA/15	水/2	IPA/8	水/2	K ₂ CO ₃	NaOH/CO ₂	IPA/100	IPA/100						
フェノール (モル)	0.05	0.02	0.05	0.02	0.1	0.1	0.12	0.12	0.1	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.02	0.02	0.02
酢酸アリル (モル)	0.06	0.022	0.06	0.022	0.12	0.12	0.16	0.16	0.12	0.06	0.06	0.08	0.08	0.06	0.032	0.032	0.022
時間 (時間)	3	4	3	4	7	7	7	7	7	12	12	12	12	12	4	4	4
比: PhOH/APhE	1/98	1/99	1/98	1/99	10/90	10/90	10/90	10/90	28/72	14/86	14/86	14/86	14/86	14/86	55/7	55/7	55/7
短評								pH=10.6	pH=11.6						He ₂ 露閉気		

溶媒: IPA=イソプロパノール

触媒: Pd/C=パラジウムオランカーボン

配位子: TPP=トリフェニルホスフィンアリルフェニルエーテル

生成物: PhOH=フェノール; APhE=アリルフェニルエーテル

*一本発明の実施例ではない

混合物中のビスフェノールAのジアリルエーテル対ビスフェノールAのモノアリルエーテル比を表Iに示す。分析値は、高速液体クロマトグラフィーを用いて得た。

表 II

実施例	12	13	14	15	16	17	18
BPA (モル)	0.75	0.75	0.025	0.025	0.01	0.01	0.01
酢酸アリル (モル)	1.8	1.8	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
水 (mL)	0	250	8	8	5	8	5
塩基	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃
塩基 (モル)	1.8	1.8	0.058	0.058	0.03	0.03	0.015
触媒	Pd/C	Pd/C	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/BaSO ₄	Pd/(Ac) ₂	Pd/(Ac) ₂	Pd/(Ac) ₂
触媒 (mg)	1500	1500	25	25	15	15	15
TPP (mg)	600	600	25	25	30	30	30
時間 (時間)	18	9	8	8	2	2	4
BPA 転化	100	100	98	96	—	—	—
MAE/DAB 比	0/100	1/99	19/79	26/70	8/90	0/100	0/100

触媒: Pd/C=パラジウムオランカーボン; Pd/Al203=パラジウムオランアルミナ;

Pd/BaSO₄=パラジウムオノン硫酸バリウム; Pd/(Ac)₂=二酢酸パラジウム

配位子: TPP=トリフェニルホスフィン

化合物: BPA=ビスフェノールA; MAB=ビスフェノールAのモノアリルエーテル;

DAB=ビスフェノールAのジアリルエーテル

酢酸アリル60 g (0.6 mol) 、ビスフェノールA 45 g (0.2mol) 、有機溶媒 150 ml 及び水 100 ml を含有する混合物を窒素雰囲気中でガラス製そらせ板を装備したガラス反応器に入れて、80℃に加熱した。二酢酸パラジウム 28 mg及びトリフェニルホスフィン 162 mgを反応混合物に付加した。400 rpm で短時間攪拌後、温度を85℃に上げて、水酸化ナトリウムの50%水溶液を表 I I I に示した時間の間、反応混合物に連続的に添加した。添加完了後、反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析した。その結果を表 I I I に示す：

表 III

実施例	19	20	20
溶媒	t-AA	DMBB	t-AA
50% NaOHの g (モル)	48(0.6)	48(0.6)	38.4(0.48)
時間 (時間)	2.5	2.5	2.7
生成物組成 (%)	BPA-0.2 MAB-0.26 DAB-98.7 その他-0.8	BPA-0.23 MAE-0.35 DAB-98.8 その他-0.6	BPA-0.2 MAE-0.15 DAB-98.9 その他-0.7

BPA=ビスフェノールA；

MAB=ビスフェノールAのモノアリルエーテル；

DAB=ビスフェノールAのジアリルエーテル；

t-AA = t-アミルアルコール；

DMBB=ジメトキシエチルエーテル

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1997年1月15日

【補正内容】

請求の範囲

- 遷移金属触媒、錯化剤及び塩基の存在下で少なくとも1個のヒドロキシル、チオール又はアミン基を含有する活性水素含有化合物をカルボン酸アリル基を含有する化合物と反応させる工程を含むアリルエーテル、アリルチオエーテル又はアリルアミンの製造方法であって、前記塩基がアルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムの重炭酸塩、炭酸塩、水素化物、水酸化物、アルコキシド又はフェノキシドのうちのいずれか1種又はそれ以上を含有し、且つ、前記塩基の量が活性水素含有化合物1当量当たり少なくとも0.8当量であることを特徴とする方法。
- 塩基の濃度が活性水素含有化合物1当量当たり少なくとも1当量である請求項1記載の方法。
- 塩基が連続的に又は多段階で添加される、請求項1～2のいずれかに記載の方法。
- 活性水素含有化合物が別々にヒドロキシル、チオール又はアミン基のいずれかである活性水素含有基を1分子当たり平均1個以上含有する、請求項1～3のいずれかに記載の方法。
- 反応が60℃を越える温度で実行される、請求項1～4のいずれかに記載の方法。
- 反応が有機相及び水性相を含有する混合物中で実行される、請求項1～5のいずれかに記載の方法。
- カルボン酸アリル化合物対活性水素含有化合物の当量比が少なくとも1:1である、請求項1～6のいずれかに記載の方法。
- 触媒が活性水素含有化合物1当量当たり0.005～200mmolの

パラジウムを含有し、錯化剤が有機モノー又はジホスフィン、有機亜リン酸塩、有機スチビン、オキシム、有機アルシン、ジアミン又はジカルボニル化合物のい

すれか1種又はそれ以上である、請求項1～7のいずれかに記載の方法。

9. 活性水素含有化合物がビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールK、フェノールーノボラック、クレゾールーノボラック、炭化水素ーノボラック又はトリスフェノールのいずれか1種又はそれ以上を含有し、カルボン酸アリル化合物が酢酸アリルである、請求項1～8のいずれかに記載の方法。

10. 水性相及び有機相の存在下で、パラジウム及びホスフィン錯化剤を含有する触媒の存在下で、アルカリ又はアルカリ土類金属の重炭酸塩、炭酸塩、水酸化物又はアルコキシドの存在下で、60℃を超える温度で、ビスフェノールを酢酸アリルと反応させる、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

11. (1) アリルエーテル、アリルチオエーテル又はアリルアミン化合物を生成し；そして

(2) アリルエーテル、アリルチオエーテル又はアリルアミン化合物中の二重結合の少なくとも一部をエポキシ化する

工程を含むエポキシド化合物の製造方法であって、工程(1)が請求項1～10のいずれかに記載の方法であることを特徴とする方法。

【国际調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/US 95/16631				
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G59/02 C08G59/34 C07C41/16 C07C319/14 C07C299/18				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G C07C				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 326, 1987, pages C23-C28, XP002002520 MUZART J. ET AL: "Palladium complexes -KF/alumina catalysed exchange of allylic groups of esters with phenols" cited in the application see table 1	1-12		
A	US,A,4 740 330 (WANG C.S. ET AL) 26 April 1988 see claim 1 see column 4, line 27 - line 41	1-12		
A	US,A,4 507 492 (WOO. E.P.) 26 March 1985 cited in the application see claim 1; example 1	1-12		
	---	-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Parent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:				
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance				
'E' earlier document not published on or after the international filing date				
'L' document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)				
'D' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means				
'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed				
'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention				
'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone				
'Y' document of particular relevance; the claimed invention can be considered novel or can be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art				
'Z' document member of the same patent family				
Date of the actual completion of the international search 8 May 1996		Date of mailing of the international search report 05.06.96		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.R. 5118 Patentam 2 NL - 2288 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340 2000, Telex: 31 631 epo nl Fax: (+31-70) 340 2016		Authorized officer O'Sullivan, T		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 95/16631

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 370 946 (CIBA-GEIGY AG) 30 May 1990 see example 6 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Examination Application No.
PCT/US 95/16631

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-4740330	26-04-88	-----	NONE	-----
US-A-4567492	26-03-85	-----	NONE	-----
EP-A-0370946	30-05-90	JP-A-	2186877	13-07-90

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	F I
C 0 7 D 301/03		C 0 7 D 301/03
303/20		303/20
303/34		303/34
303/36		303/36
C 0 8 G 59/34		C 0 8 G 59/34
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00 3 0 0